CONDENSATION

VON

BENZALDEHYD MIT BRENZWEINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

LOUIS LIEBMANN

AUS FRANKFURT A./M.

TÜBINGEN 1888

DRUCK VON HEINRICH LAUPP JR.

Vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *Rudolph Fittig* im Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg ausgeführt.

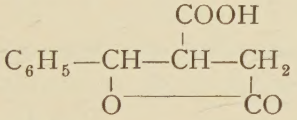
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir bei dieser Arbeit geleistete Hülfe meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0062

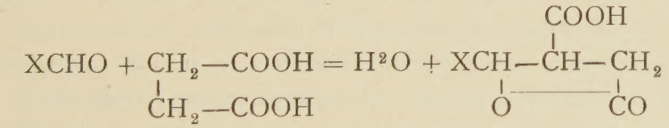
Einleitung.

Nachdem es *Jayne*[1]) gelungen war mittelst der Perkin'schen Reaktion durch Einwirkung von Benzaldehyd auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid eine Laktonsäure, die **Phenylhomoparaconsäure**



darzustellen, wurde im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Professor *Fittig* die Perkin'sche Reaktion mit verschiedenen Aldehyden der aliphatischen Reihe vorgenommen.

»Bei der Fortsetzung der Versuche über die Vereinigung der Aldehyde mit den zweibasischen Säuren hat sich ergeben, dass die Reaktion mit derselben Leichtigkeit mit Fettaldehyden wie mit Aldehyden der aromatischen Reihe verläuft«[2]). Die Kondensation findet mit Bernsteinsäure nach folgender Gleichung statt:



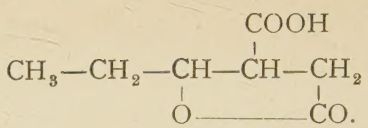
Es entsteht hierbei immer nur **eine** Säure; so erhielt *Delisle*[3]) bei der Einwirkung von Propionaldehyd auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, die **Aethylparaconsäure**

---

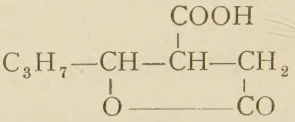
1) *Jayne*, Annalen 216 p. 108.

2) *Fittig*, Tageblatt der 58. Naturforscherversammlg. zu Strassburg 1885 p. 359 und Berichte 18 p. 2523.

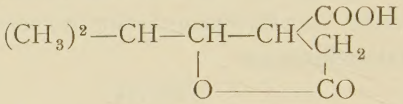
3) *Delisle*, Dissertation, Strassburg 1885 p. 20.



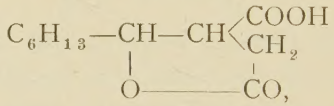
Schmidt [1]) gelangte unter denselben Versuchsbedingungen mit Butyraldehyd zur **Propylparaconsäure**



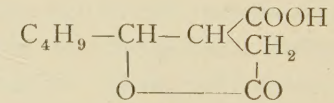
und *Zanner* [2]) mit Isobutyraldehyd zur **Isopropylparaconsäure**



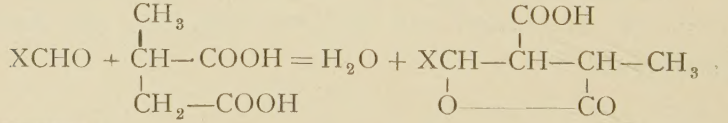
Schneegans [3]) liess Oenanthol auf bernsteinsaures Natrium einwirken und erhielt eine Säure, die er **Hexylparaconsäure** nannte:



ferner stellte *Schneegans* [4]) aus Isovaleraldehyd die **Isobutylparaconsäure** dar:



Wird jedoch die Perkin'sche Reaktion unter den gleichen Versuchsbedingungen mit der nächst höheren der Bernsteinsäure homologen Säure, der gewöhnlichen Brenzweinsäure, vorgenommen, so werden infolge der unsymmetrischen Konstitution der Brenzweinsäure zwei isomere Laktonsäuren erhalten. Die Reaktion verläuft dabei nach folgender allgemeiner Gleichung:

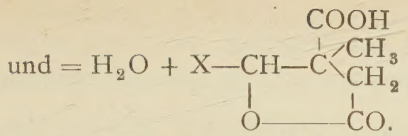


1) *Schmidt*, Dissertation, Strassburg 1887, p. 7.

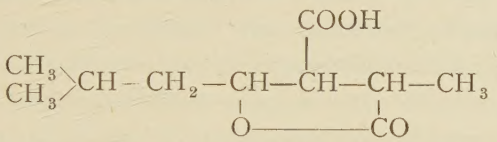
2) *Zanner*, Dissertation 1885 p. 20.

3) *Schneegans*, Dissertation 1884 p. 16 und Annalen 227 p. 85.

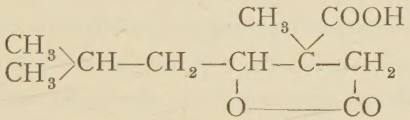
4) *Schneegans*, Nicht publiziert.



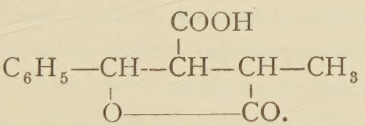
So erhielt *Feist* [1]) aus Isovaleraldehyd mit Brenzweinsäure **zwei** gut krystallisierende Laktonsäuren: die **α-Isobutylmethylparaconsäure** vom Schmelzpunkt 142°



und die **β-Isobutylmethylparaconsäure** vom Schmelzpunkt 83°



Penfield [2]) der schon vor mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium die Einwirkung von Benzaldehyd auf Brenzweinsäure studierte, erhielt jedoch nur **eine** Säure, die Phenylhomoparaconsäure, derselben schrieb er die Formel zu:



Es lag jedoch die Vermutung nahe, dass bei geeigneten Versuchsbedingungen auch hierbei zwei Säuren entstehen. Ein im hiesigen Laboratorium ausgeführter Vorversuch bestätigte diese Annahme und da ein eingehendes Studium über die Kondensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure erwünscht war und nicht uninteressant schien [3]), so veranlasste mich Herr Professor *Fittig* diese Untersuchung vorzunehmen.

Die Resultate, die dabei erzielt wurden, habe ich in vorliegender Arbeit zusammengestellt.

---

1) *Feist*, Dissertation, Strassburg 1886 p. 8.

2) *Penfield*, Annalen 216 p. 119.

3) *Fittig* und *Erdmann*, Annalen 227 p. 242.

Einwirkung von Benzaldehyd auf brenzweinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Während *Penfield* das Gemisch gleicher Moleküle von bei 140—150° bis zum konstanten Gewicht getrocknetem brenzweinsaurem Natrium, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid einer Temperatur von 120—130° acht bis zehn Stunden lang aussetzte, erhitzte ich dasselbe bei etwa 100° während zwanzig Stunden. Nur sehr geringe Kohlensäureentwickelung tritt ein. Das Reaktionsgemisch ist eine mehr oder weniger hellbraune feste Masse, die sich auf Wasserzusatz zum grössten Teil löst, wobei sich auf der Oberfläche ein braunes Oel abscheidet. Glaubt man die Reaktion beendet, so wird das Gemenge mit warmem Wasser in einen Schüttelcylinder gespült, nach dem Erkalten mit kohlensaurem Natrium oder Natronlauge alkalisch gemacht und hierauf mit Aether ausgezogen. Neben unverändertem Benzaldehyd geht noch ein braunes harzartiges Nebenprodukt in Lösung, das wohl als ein kompliziertes Kondensationsprodukt des Bittermandelöls aufzufassen ist.

Die bei der Reaktion gebildeten Säuren und die noch unzersetzt gebliebene Brenzweinsäure, sind jetzt in der wässerigen Lösung als Natriumsalze vorhanden. Dieselbe wird, zur Entfernung des gelösten Aethers, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wird die klare filtrierte Lösung mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert. Es scheidet sich sofort ein gelblich braunes Oel ab, das nach ganz kurzer Zeit besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe erstarrt. Gleichzeitig wird dadurch noch eine weisse flockige Krystallisation bewirkt. Das Gemisch der so aus den Natriumsalzen erhaltenen Säuren wurde von anhaftender Feuchtigkeit möglichst befreit und in der Kälte mit Chloroform geschüttelt. Nur die nicht in Reaktion getretene Brenzweinsäure [1]) blieb dabei als körnige krystallinische Masse ungelöst zurück, während der grösste Teil der sauren Produkte

1) Die Ausbeute an Säuregemisch ist eine recht gute, sie beträgt ca. 90 % vom Gewicht der angewandten Brenzweinsäure.

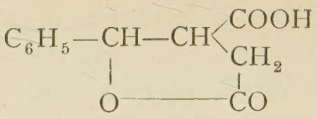
sich leicht löste. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein festes Säuregemisch, das jetzt etwa dreissig Minuten lang mit Schwefelkohlenstoff digeriert wird. Der grösste Teil bleibt ungelöst zurück (siehe A.) während nur ein unbeträchtliches Gemenge von verschiedenen Säuren, deren vollständige Trennung nicht erzielt werden konnte, sich löste (siehe B.).

A. Der Rückstand, welcher wie die weitere Untersuchung zeigte, ein Gemisch von zwei isomeren Laktonsäuren ist, wird in etwa achtzigprozentigem Alkohol in der Wärme gelöst. Da die *Penfield'sche* Säure in wässerigem Alkohol viel schwerer als die isomere Säure löslich ist, so wird beim Erkalten eine Krystallisation erhalten, die im Wesentlichen aus Phenylhomoparaconsäure besteht, nur sehr wenig der isomeren Säure ist ihr beigemengt.

Durch fraktioniertes Umkrystallisieren der ersten Krystallabscheidungen aus demselben Lösungsmittel wird schliesslich die reine *Penfield'sche* Säure in sehr schönen Krystallen erhalten, während in den letzten Mutterlaugen nur noch die neue Säure gelöst enthalten ist, welche nach einigem Stehen in prächtigen monoklinen Nadeln krystallisiert.

B. Im Schwefelkohlenstoff sind unwesentliche Mengen von verschiedenen Säuren gelöst enthalten. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein nicht homogen aussehender krystallinischer Rückstand, der zum grössten Teil bei der Destillation mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Im wässerigen Destillat befinden sich verschiedene Säuren, die mit kohlensaurem Natrium in Natriumsalze verwandelt wurden. Aus der stark eingeengten Lösung dieser Salze schied sich nach dem Ansäuern ein bald erstarrendes Oel ab, welches sich in kochendem Wasser nur sehr wenig löst. Dasselbe ist wahrscheinlich ein Gemenge der aus den beiden Laktonsäuren durch Kohlensäureabspaltung entstehenden einbasischen ungesättigten Säuren. Den analogen Prozess beobachtete bereits *Jayne* [1]); derselbe erhielt bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Bernsteinsäure neben dem Hauptprodukt der Phenylparaconsäure

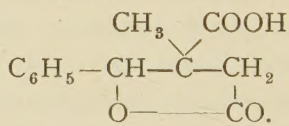
1) *Jayne*, Annalen 216.



die Isophenylcrotonsäure $C^{10}H^{10}O^2$.

Um zu sehen, ob die Kondensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure bei verschiedenen Temperaturen verschieden verläuft, ob bei höherer Temperatur vielleicht nur *Penfield's* Phenylhomoparaconsäure bei niederer Temperatur nur ihre Isomere gebildet werden, wurden mehrere Parallelversuche angestellt. Bei 120—130° im zugeschmolzenen Rohr wird fast lediglich *Penfield's* Phenylhomoparaconsäure erhalten. Darin ist auch der Grund zu suchen, dass *Penfield* die zweite Säure nicht erhielt. Langes Erhitzen auf dem Wasserbade bei 60—70° liefert fast nur die neue Säure. Die Ausbeute ist aber dann nicht sehr gross. Die Reaktion verläuft entschieden am besten bei 100°; die Ausbeute an Säuren ist dann eine recht gute; allerdings beansprucht die vollständige Trennung der beiden Laktonsäuren Zeit und Geduld.

I. Phenylisohomoparaconsäure $C^{12}H^{12}O_4$.



Im reinen Zustande schmilzt diese Säure bei 124,5° und ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser ist die Säure schwer in kochendem leichter löslich. Dieselbe schmilzt unter warmem Wasser. Sie ist einbasisch und wie aus den Analysen hervorgeht $C^{12}H^{12}O^4$ zusammengesetzt.

I. 0,1935 gr der bei 100° getrockneten Substanz gaben

CO_2 = 0,4659 gr

und H_2O = 0,0973 gr

II. 0,1958 gr gaben

CO^2 = 0,4698 gr

H_2O = 0,0985 gr

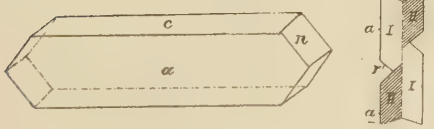
	Berechnet auf $C^{12}H^{12}O^4$	Gefunden	
		I.	II.
C	65,45 %	65,66 %	65,44 %
H	5,45 %	5,58 %	5,59 %.

Die Säure ist also isomer mit der Phenylhomoparaconsäure; auf Vorschlag des Herrn Professor *Fittig* will ich ihr deshalb den Namen »**Phenylisohomoparaconsäure**« geben.

Aus Wasser krystallisiert die Phenylisohomoparaconsäure in hübschen atlasglänzenden zu Büscheln vereinigten Nadeln und Blättern; ist dieselbe nicht ganz rein, so scheidet sie sich häufig aus wässerigen Lösungen als Oel ab, das bald krystallisiert. Aus achtzigprozentigem Alkohol wurden messbare Krystalle erhalten, die auf Veranlassung des Herrn Professor *Bücking* im hiesigen Mineralogischen Institut von Herrn *Erwin Goller* krystallographisch untersucht wurden, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Herr *Goller* teilte mir folgendes mit:

»Klare, wasserhelle Kryställchen, die dem monoklinen System angehören: $\beta = 82^0\ 15'$

$$a : b : c = 1{,}278 : 1 : 1{,}2345.$$



Beobachtete Flächen:

$a = \infty P \infty = \{100\}$
$c = 0P = \{001\}$
$n = P\infty = \{011\}$
$r = P\infty = \{101\}$

Die gemessenen und berechneten Winkel sind folgende:

	Gemessen	Berechnet
1) a : c	*97° 45′	—
2) c : n	*50° 44′	—
3) a : r	*ca. 46°	—
4) a : n	94° 50′	94° 42′

Der Winkel a : r konnte nur annähernd mit dem Mikroskop gemessen werden. Die Fläche r tritt nur untergeordnet auf.

Die Krystalle sind durch Vorwalten der Fläche a tafelförmig und Durchwachsungszwillinge nach dieser Fläche. Auf ihr und zwischen den schmalen Seitenflächen c und n zeigen sie einspringende Winkel, stellen sich also im Querschnitt wie Figur 2 dar, während ein Einzelindividuum die Gestalt von Figur 1 haben würde.

Die Auslöschung auf a und c stimmten mit der Symmetrie, die auf einem Schnitt ⊥ mit dem Zwillingsgesetz.«

In ihrem chemischen Verhalten gleicht die Phenylisohomoparaconsäure den bereits bekannten Laktonsäuren. Sie ist einbasisch, wie aus den Analysen der laktonsauren Salze hervorgeht und liefert mit Basen gekocht, Salze der zweibasischen Oxysäure, welche ich mit dem Namen »**Phenylisohomitamalsäure**« bezeichnen will.

Laktonsaure Salze.

Phenylisohomoparaconsaures Baryum $(C^{12}H^{11}O^4)^2Ba$.

Eine kalte wässerige Lösung der Phenylisohomoparaconsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Baryumcarbonat geschüttelt. Aus der filtrierten und eingeengten neutralen Lösung scheidet sich das Salz über Schwefelsäure in guten glänzenden Krystallen ab. Das Salz krystallisiert wasserfrei. 0,2537 gr der lufttrockenen Substanz gaben 0,1032 gr $BaSO^4$

	Berechnet auf $(C^{12}H^{11}O^4)^2Ba$	Gefunden
Ba	23,83 %	23,91 %

Phenylisohomoparaconsaures Calcium $(C^{12}H^{12}O^4)^2Ca + 2H^2O$.

Das Calciumsalz wird in ganz analoger Weise wie das Baryumsalz gebildet. Es scheidet sich aus konzentrierten Lösungen über Schwefelsäure als weisser Krystallbrei ab. Das Calciumsalz wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus dieser Lösung werden beim Erkalten weisse Krystallnädelchen erzielt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus mit zwei

Molekülen Wasser, die dasselbe erst vollständig beim Erhitzen auf 130° verliert.

0,2933 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0203 gr H^2O und gaben 0,0775 gr $CaSO^4$

Berechnet auf $(Ca^{12}H^{11}O^4)^2Ca + 2\,H^2O$		Gefunden
Ca	7,78 %	7,77 %
H^2O	7,00 %	6,92 %

Berechnet auf $(C^{12}H^{11}O^4)^2Ca$		Gefunden
Ca	8,37 %	8,35 %

Phenylisohomoparaconsaures Silber $C^{12}H^{11}O^4Ag$.

Reine Laktonsäure wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt, mit Ammoniak neutralisiert, die klare Lösung mit Silbernitratlösung versetzt; es schied sich ein weisser käsiger Niederschlag ab, welcher sehr beständig ist und sich in warmem Wasser leicht löst. Daraus konnten kleine harte Krystalle erhalten werden. Dem Tageslicht ausgesetzt röthet sich das Silbersalz nach einiger Zeit. Das bei 60° getrocknete Silbersalz wurde analysiert.

0,2095 gr gaben
0,3373 gr CO^2
0,0641 gr H^2O
0,0685 gr Ag.

Berechnet auf $C^{12}H^{11}O^4Ag$		Gefunden
C	44,04 %	43,91 %
H	3,36 %	3,39 %
Ag	33,03 %	32,69 %

Oxysaure Salze.

Phenylisohomitamalsaures Baryum $C^{12}H^{12}O^5Ba$.

Eine wässerige Lösung der Phenylisohomoparaconsäure wurde mit Barythydratlösung etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler

gekocht; aus der filtrierten wässerigen Lösung des Salzes wurde der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure kochend gefällt und die Lösung des Baryumsalzes auf dem Wasserbade stark eingeengt. Beim Erkalten schieden sich kleine weisse Krystallblättchen ab, die in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das Salz krystallisiert ohne Krystallwasser:

	Berechnet auf $C^{12}H^{12}O^5Ba$	Gefunden
Ba	36,73 %	36,95 %

Phenylisohomitamalsaures Calcium $C^{12}H^{12}O^5Ca + H^2O$.

Das Phenylisohomitamalsaure Calcium wurde wie das Baryumsalz bereitet; es verhält sich auch in seinen Eigenschaften wie dieses nur mit dem Unterschiede, dass es aus der wässerigen Lösung in hübschen spiessförmigen Kryställchen mit einem Molekül Wasser krystallisiert. 0,2148 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0128 H^2O und gaben 0,0969 $CaSO^4$

	Berechnet auf $C^{12}H^{12}O^5Ca + H^2O$	Gefunden
Ca	13,60 %	13,27 %
H^2O	6,12 %	5,96 %

	Berechnet auf $C^{12}H^{12}O^5Ca$	Gefunden
Ca	14,49 %	14,11 %

Phenylisohomitamalsaures Silber $C^{12}H^{12}O^5Ag^2$.

Die Lösung von phenylisohomitamalsaurem Calcium wurde mit Silbernitratlösung versetzt; sofort entsteht ein weisser voluminöser flockiger Niederschlag, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Das Salz ist viel unbeständiger als das Silbersalz der Phenylisohomoparaconsäure. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden. Eine Probe wurde bei 60° getrocknet und analysiert.

0,2258 gr gaben	CO^2	0,2630 gr
	H^2O	0,0585 gr
	Ag	0,1078 gr

	Berechnet auf $C^{12}H^{12}O^5Ag^2$	Gefunden
C	31,86 %	31,76 %
H	2,65 %	2,88 %
Ag	47,79 %	47,74 %

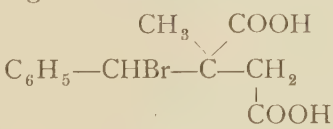
Verhalten der Phenylisohomoparaconsäure gegen konzentrierte Bromwasserstoffsäure.

Reine trockene Phenylisohomoparaconsäure wurde fein pulverisiert und hierauf in einem kleinen gut verschliessenden Stöpselcylinder mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zusammengebracht. Nach einmaligem Umschütteln löste sich die Säure klar auf; nach kurzer Zeit wurde eine Krystallabscheidung erhalten, die abgesaugt und aus gereinigtem Benzol umkrystallisiert wurde. Aus der bromwasserstoffhaltigen Lösung konnten durch Verdunsten über Schwefelsäure und Kali weitere Krystallisationen der gebromten Säure erzielt werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol wurden recht gute tafelartige Krystalle erhalten, die unter Gasentwickelung bei 149° schmolzen. In vollständig reinem und trockenem Zustande raucht die gebromte Säure an der Luft nicht.

0,2688 gr gaben 0,1658 AgBr

	Berechnet auf $C_{12}H_{13}BrO_4$	Gefunden
Br	26,58 %	26,29 %

Durch die Einwirkung der höchst konzentrierten Bromwasserstoffsäure auf die Phenylisohomoparaconsäure wird die Laktonbindung gelöst und folgende Säure erhalten



Wird diese gebromte Säure mit Wasser erwärmt so tritt Kohlensäureentwickelung ein und nach dem Erkalten scheidet sich eine nicht homogen aussehende Krystallisation ab. Dieselbe

wurde abgesaugt, dann auf Papier und schliesslich im Exsiccator getrocknet. Beim Behandeln der getrockneten Substanz mit Schwefelkohlenstoff geht ein Teil in Lösung, während der grösste Teil ungelöst zurückbleibt. Der Rückstand liefert aus Wasser umkrystallisiert Krystalle, die in allen Punkten die Eigenschaften der Phenylisohomoparaconsäure besitzen. Auch der für diese Säure charakteristische Schmelzpunkt wurde beobachtet (124,5°).

Die in Schwefelkohlenstoff in Lösung gegangene Säure bildet beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs Krystalle, die sich in kochendem Wasser nur ausserordentlich schwer lösen. Aus dieser Lösung wurden beim Erkalten sehr hübsche feine tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 112—113° erzielt. Diese Säure ist identisch mit der durch Kohlensäureabspaltung aus der Phenylisohomoparaconsäure entstehenden einbasischen ungesättigten Säure.

Ich komme bei Besprechung dieses Versuches auf eine eingehende Beschreibung der Säure und ihrer Eigenschaften noch zurück.

Verhalten der Phenylisohomoparaconsäure beim Erhitzen.

45 gr der reinen Säure wurden nach dem Trocknen bei 100° aus einer Kugelröhre destilliert. Dabei entwickelte sich stürmisch Kohlensäure und es ging ein gelb gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage teilweise erstarrte. In der Destillierkugel bleibt nur wenig Kohle zurück. Das Destillat, ein Gemenge von neutralen und sauren Verbindungen, wurde zur Trennung dieser von einander mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und dann mit Aether ausgeschüttelt. Auf die Untersuchung der neutralen Körper komme ich nachher zurück. Die wässerige Lösung wurde dann eingedampft, mit Salzsäure angesäuert, der abgeschiedene krystallinische Niederschlag abfiltriert, das Filtrat davon noch mit Aether extrahiert und der kleine Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers mit der abfiltrierten Säure vereinigt. Das so erhaltene saure Zersetzungsprodukt war aber nicht einheitlich. Durch Destillation mit Wasser liess es sich in

eine damit flüchtige Säure $C^{11}H^{12}O^2$, welche ich als »β-**Methylphenylisocrotonsäure**« bezeichnen will und in eine nicht flüchtige zerlegen, welche sich beim Erkalten des Destillationsrückstandes in Krystallen abschied. Diese erwies bei weiterer Untersuchung als unveränderte Phenylisohomoparaconsäure, von der demnach ein nicht unbeträchtlicher Teil unzersetzt mit übergegangen war.

β-**Methylphenylisocrotonsäure** $C^{11}H^{12}O^2$.

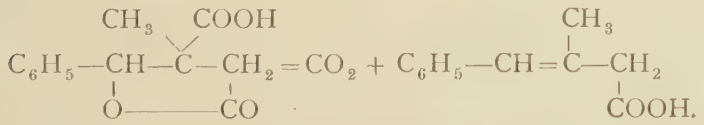
Die aus dem wässerigen Destillat durch Neutralisieren mit kohlensaurem Natrium, Eindampfen und Ansauern mit Salzsäure abgeschiedene Säure wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt. Die Analyse ergab die Formel: $C^{11}H^{12}O^2$.

I. 0,2074 gr gaben CO^2 0,5691 gr und H^2O 0,1295 gr,
II. 0,1982 gr gaben 0,5441 CO^2 und 0,1272 H^2O.

	Berechnet auf $C^{11}H^{12}O^2$	Gefunden I.	II.
C	75,00 %	74,83 %	74,87 %
H	6,82 %	6,94 %	7,13 %

Diese Säure schmilzt beim Kochen mit Wasser und ist darin nur sehr schwer löslich; in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht. Aus Wasser krystallisiert sie in sehr hübschen weissen dünnen Täfelchen, die bei 112—113° schmelzen.

Die Bildungsweise der β-Methylphenylisocrotonsäure veranschaulicht folgende Gleichung:



β-**Methylphenylisocrotonsäure Baryum** $(C^{11}H^{11}O^2)^2Ba$.

Die reine Säure wurde mit Wasser und kohlensaurem Baryum bis zur neutralen Reaktion gekocht und die Lösung eingedampft.

Beim Erkalten scheiden sich kleine, feine weisse Krystallnädelchen des Baryumsalzes aus, die aus Wasser umkrystallisiert wurden.

Das Salz krystallisiert wasserfrei; ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in feinen zu Gruppen vereinigten Nadeln. 0,2585 gr des lufttrockenen Salzes geben 0,1227 gr $BaSO_4$

Berechnet auf $(C^{11}H^{11}O^2)_2Ba$		Gefunden
Ba	28,13 %	27,91 %.

Verhalten der β-Methylphenylisocrotonsäure gegen konzentrierte Bromwasserstoffsäure.

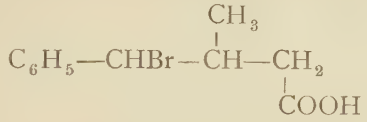
β-Methylphenylisocrotonsäure wurde in einem gut schliessenden Stöpselcylinder mit einem grossen Ueberschuss von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen und anhaltend damit geschüttelt.

Die Säure löste sich nur schwer auf; das sich ausscheidende ölige Bromprodukt umgibt die noch unangegriffenen Krystalle, infolge dessen die βMethylphenylisocrotonsäure erst nach langem heftigem Umschütteln vollständig umgewandelt wurde. Das neugebildete ölige Produkt wurde selbst beim Abkühlen auf — 20° nicht fest. Dasselbe wurde von der Bromwasserstoffsäure getrennt; mehrere Tage über Kali und Schwefelsäure gestellt und dann so lange im Vacuum aufbewahrt bis keine Bromwasserstoffdämpfe mehr auftraten. Das so gereinigte Bromprodukt diente zur Brombestimmung. 0,3226 gr des Oels gaben 0,2058 gr AgBr.

Berechnet auf $C^{11}H^{13}O^2Br$		Gefunden
Br	31,13 %	27,14 %

Das Resultat der Brombestimmung beweist, dass das Produkt

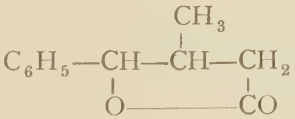
im Wesentlichen die durch Anlagerung von einem Molekul Bromwasserstoffsäure gebildete **Phenylbromisovaleriansäure**



ist, da diese aber sehr leicht wieder Bromwasserstoffsäure abspaltet und in ein Lakton übergeht, wird ihr schon etwas dieses Laktons beigemengt gewesen sein und darin die Ursache des zu niedrig gefundenen Bromgehalts liegen.

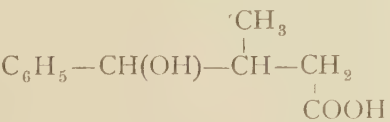
Phenylisovalerolakton $C^5H^8O^2$.

Die Phenylbromisovaleriansäure löst sich in kohlensaurem Natrium in der Kälte klar auf, aber bei ganz gelindem Erwärmen trübt sich die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung des gebildeten Laktons. Dasselbe wurde schnell mit Aether durch sechs- bis achtmaliges Ausschütteln der wässerigen Flüssigkeit entzogen. Nach dem Abdestilieren des Aethers hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Oel, das im Vacuum vom anhaftenden Wasser und Aether vollständig befreit wurde. Das Lakton war jedoch unter keiner Bedingung fest zu erhalten. Demselben muss nach seiner Bildungsweise die Konstitution



zukommen.

Da das Lakton als das Anhydrid der γ-**Phenyloxyisovaleriansäure** aufzufassen ist, so will ich es »**Phenylisovalerolakton**« nennen. Zur besseren Charakterisierung desselben wurde das Baryumsalz der γ-Phenyloxyisovaleriansäure



dargestellt.

γ-Phenyloxyisovaleriansaures Baryum $(C^{11}H^{13}O^3)^2Ba$.

Das Phenylisovalerolakton wurde mit Barytwasser etwa zwanzig Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, der überschüssige Baryt in der Wärme durch Einleiten von Kohlensäuregas ausgefällt und die klare filtrierte Lösung des Baryumsalzes auf ein ganz kleines Volumen gebracht. Das phenyloxyisovaleriansaure Baryum schied sich als Syrup ab, der erst über Schwefelsäure erstarrte. Das so erhaltene Baryumsalz besitzt einen schwachen Stich in's Rötliche; es ist sehr leicht auch in kaltem Wasser löslich. Krystallisiert konnte das Salz nicht erhalten werden. Dasselbe ist wasserfrei. 0,2716 gr des trockenen Salzes gaben 0,1194 gr $BaSo_4$

	Berechnet auf $(C^{11}H^{13}O^3)^2Ba$	Gefunden
Ba	26,19 %	26,01 %

Aus dem Baryumsalz wurde das Lakton regeneriert aber auch die so gereinigte Verbindung blieb flüssig und konnte auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden.

Neutrale Destillationsprodukte.

Wie bereits erwähnt, wurde das Destillat der Phenylisohomoparaconsäure mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaktion versetzt und hierauf mittelst Aether alle neutralen Destillationsprodukte ausgezogen. Der flüssige Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Aethers zurückblieb, wurde zur Gewinnung von naphtolartigen Körpern mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und mehreremale damit heftig geschüttelt (siehe Seite 21). Dann wurde mit Aether extrahiert, um die in Natronlauge unlöslichen neutralen Verbindungen zu entfernen. Der Aetherauszug wird, nach Abtreibung des Aethers, mit Barytwasser circa eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, um das bei der Destillation der Phenylisohomoparaconsäure gebildete Lakton in das Baryumsalz der einbasischen Oxysäure überzuführen (siehe Seite 23). Hierauf wird mit Aether alles nicht

Verseifte ausgezogen; nach dem Vertreiben des Aethers erhält man den Kohlenwasserstoff nebst dem Aldehyd als ein gelbes Oel (siehe Seite 24).

α-β-Methylnaphtol.

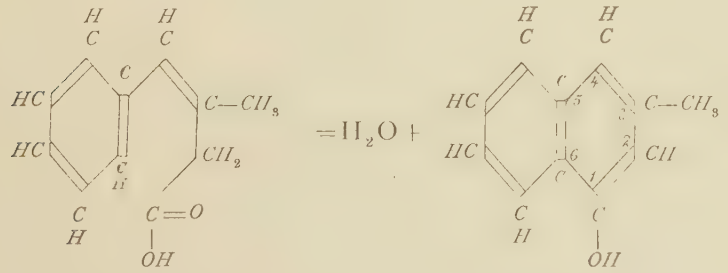
Durch die alkalische Flüssigkeit (siehe Seite 20), welche rötlich war, wird dreissig Minuten lang ein kräftiger Strom von Kohlensäure geleitet. Es scheidet sich eine bräunliche Masse ab, die abfiltriert und von anhaftendem Wasser möglichst befreit, sofort vor Licht gehütet werden muss. Die neue Verbindung wird, aus kochendem Wasser unkrystallisiert, in sehr hübschen langen biegsamen fast weissen Nadeln erhalten, welche bei 92° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

Eine Analyse ergab die für Methylnaphtol passenden Werte 0,1843 gr gaben

0,5639 gr CO^2
0,1078 gr H^2O

	Berechnet auf		Gefunden
	$C^{10}H^8O$	$C^{11}H^{10}O$	
	Naphtol	Methylnaphtol	
C	83,33 %	83,55 %	83,44 %
H	5,55 %	6,33 %	6,49 %

Das Methylnaphtol ist, wie seine Bildungsweise lehrt, ein α-β-Verbindung 1 : 3.



β-Methylphenylisocrotonsäure α-β-Methylnaphtol 1 : 3.

Das α-β-Methylnaphtol schmilzt beim Kochen mit Wasser und ist darin noch schwerer als das α-Naphtol löslich, mit Wasserdämpfen ist die neue Verbindung sehr leicht flüchtig. Sehr charakteristisch für dasselbe ist sein Verhalten gegen Eisenchlorid und Chlorkalk. Es wurden mit dem α-Naphtol aus Phenylisocrotonsäure und dem α-β-Methylnaphtol (1 : 3) aus β-Methylphenylisocrotonsäure die folgenden Parallelreaktionen im Reagensglas angestellt:

1. **Eisenchlorid** gibt mit **α-Naphtol** eine **weisse Fällung**, welche **allmählich** in ein **schmutziges Grau** übergeht.

1a. **Eisenchlorid** gibt mit **α-β-Methylnaphtol** eine **weisse Fällung**, die sich erst nach **nach langem Stehen gelblich** färbt.

2. **Chlorkalk** erzeugt mit **α-Naphtol** eine **tiefviolette Färbung**, die sich **schnell** wieder verändert.

2a. **Chlorkalk** erzeugt mit **α-β-Methylnaphtol** einen sehr **hübschen grünen Niederschlag** der **sofort gelb** wird.

β-Methylnaphtalin.

Reines α-β-Methylnaphtol wurde mit viel Zinkstaub in einer schwer schmelzbaren Glasröhre destilliert. Das in einer Vorlage aufgefangene krystallinische Destillationsprodukt wird, nachdem es mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt wurde — um unangegriffenes α-β-Methylnaphtol ins Natriumsalz zu verwandeln — mit Wasserdämpfen destilliert. Das Methylnaphtalin, welches mit den ersten Wassertropfen übergeht, wird im Destillat in grossen weissen perlmutterglänzenden dem Naphtalin sehr ähnlichen Blättern erhalten, welche unter Wasser schmelzen und durch Liegen am Licht leicht gelb werden. Das β-Methylnaphtalin ist mit warmem Alkohol in jedem Verhältnis mischbar und krystallisiert daraus beim Erkalten in grossen hübschen Blättern. Es riecht ähnlich wie Naphtalin und schmilzt bei 37°.

Da *Schulze* [1]) den Schmelzpunkt für β-Methylnaphtalin bei

1) *Schulze*, Berl. Berichte 17 pag. 843.

$32{,}5^0$ angibt, wurde um die Identität mit Schulze's Verbindung festzustellen, die Pikrinisäureverbindung und aus dieser wieder β-Methylnaphtalin dargestellt. Von einer Analyse des β-Methylnaphtalins musste Abstand genommen werden weil die dazu erforderliche Menge leider nicht zur Verfügung stand.

Pikrinsäure β-Methylnaphtalin $C^{11}H^{11} + C^6H^2(NO^2)^3OH$.

Eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure wurde mit der alkoholischen Lösung von β-Methylnaphtalin zusammengebracht; sofort entstanden tiefgelbe Nadeln, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus derselben Flüssigkeit den Schmelzpunkt 115^0 zeigten. Die Beschreibung, die Schulze für diese Verbindung gibt, trifft in allen Punkten zu. Die Pikrinsäureverbindung des β-Methylnaphtalins krystallisiert in »schön ausgebildeten tiefgelben radial von einem Punkt ausgehenden Nadeln.« Werden diese mit wässerigem Ammoniak gelinde erwärmt, so wird die β-Methylnaphtalinpikrinsäureverbindung zersetzt und β-Methylnaphtalin regeneriert. Dasselbe schmolz wiederum bei 37^0.

Das Phenylisovalerolakton $C^{11}H^{12}O^2$.

Das Lakton, welches bei der Trennung der Destillationsprodukte der Phenylisohomoparaconsäure durch Kochen mit Barytwasser in das Salz der einbasischen Oxydsäure übergeführt worden war, entsteht nur in sehr geringer Menge.

Aus der Lösung des Salzes wurde durch Kohlensäure überschüssiges Barythydrat kochend ausgefüllt und das Filtrat hiervon eingedampft. Es hinterbleibt eine geringe häutige Salzmenge von brauner Farbe. Beim Behandeln mit Alkohol löst sie sich teilweise unter Hinterlassung eines weissen pulverigen Rückstandes ($BaCO_3$). Die alkoholische Lösung ihrerseits liefert beim Abdestillieren des Alkohols einen hellbraunen Syrup, der der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht wurde. Das bei der Destillation der Phenylisohomoparaconsäure gebildete Lakton ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem Lakton aus der Phenylbromisovaleriansäure.

Phenylbutylen $C^{10}H^{12}$.

Der in Aether gelöste Kohlenwasserstoff (siehe Seite 21) wurde nach dem Abdestillieren des Aethers der fraktionierten Destillation unterworfen. Fast die ganze Menge des Oels ging zwischen 178—182° farblos über. Die Vermutung, dass auch hierbei [1]) regeneriertes Bittermandelöl sein könnte, wurde bestärkt durch den der Fraktion anhaftenden deutlichen Geruch nach Benzaldehyd. Dieselbe wurde daher mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Alkali durchgeschüttelt, wobei sich ein krystallinischer Rückstand absetzte, während der grösste Teil der Fraktion unverändert mit Aether aufgenommen werden konnte. Nach dem Abdestillieren des Aethers war der Bittermandelölgeruch verschwunden. Der Kohlenwasserstoff wurde zur Entfernung von anhaftendem Wasser mit Chlorcalcium geschüttelt und hierauf einer nochmaligen Destillation unterworfen. Derselbe gieng konstant bei 181° über (Quecksilber ganz im Dampf).

Der Kohlenwasserstoff ist farblos, riecht angenehm aromatisch und kann auf keine Weise fest erhalten werden. Die Verbrennung gab Zahlen, die für ein Phenylbutylen stimmen. 0,2240 gr gaben

0,7459 gr CO^2
0,1872 gr H^2O

Berechnet auf $C^{10}H^{12}$	Gefunden
C 90,91 %	90,81 %
H 9,01 %	9,29 %

Phenylbutylendibromid $C^{10}H^{12}Br^2$.

In dem abgekühlten Kohlenwasserstoff wurde tropfenweise Brom eingetragen, das unter Zischen aufgenommen wurde und sich sofort entfärbte. Nachdem etwas mehr als die berechnete Menge Brom auf diese Weise eingetragen war, hinterblieb ein

1) *Penfield,* Annalen 216 p. 123.

gelblich gefärbtes schwer flüssiges Oel, das einen angenehmen Geruch besitzt und selbst als es auf — 20° abgekühlt wurde, nicht krystallisierte. Das Dibromid des Phenylbutylens raucht an der Luft nicht.

Es wurde versucht die Identität des neuen Phenylbutylens mit dem von *Perkin* [1]) aus Isobuttersäureanhydrid, Benzaldehyd und isobuttersaurem Natrium erhaltenem β-**Butenylbenzol** festzustellen. Dasselbe besitzt nach Perkin die Konstitution

$$C_6H_5—CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

und wurde auch von *Fittig* und *Jayne* [2]) durch Erwärmen der Phenyloxypivalinsäure erhalten. Der Siedepunkt des β-Butenylbenzols liegt nach diesen Forschern bei 183—186°. Perkin's Phenylbutylen gibt ein flüssiges Dibromid, welches mit alkoholischem Kali gelinde erwärmt Bromwasserstoff abspaltet und ein schweres Oel $C^{10}H^{11}Br$ liefert, das wieder in essigsaurer Lösung mit Brom in Reaktion tritt und einen gebromten Kohlenwasserstoff bildet, den *Perkin* Brom β-Butenylbenzolbromid $C^{10}H^{11}Br^3$ nannte. Dieses Produkt soll in benzolsäureähnlichen Krystallen erhalten werden, bei 63,5° schmelzen, in kaltem Alkohol und siedendem Eisessig wenig, dagegen in heissem Alkohol, in Aether und Lygroin leicht löslich sein. Mit dem neuen Phenylbutylen wurde der Versuch nach *Perkin's* Angaben wiederholt vorgenommen; es konnte jedoch nicht die gewünschte bei 63,5° schmelzende Bromverbindung erhalten werden.

Die Phenylisohomoparaconsäure liefert also bei der Destillation neben reichlich unzersetzter Laktonsäure wenig einbasisch ungesättigte Säure (β-Methylphenylisocrotonsäure) eine unbedeutende Menge eines Laktons (Phenylisovalerolakton) eine kleine Portion Naphtol (α-β-Methylnaphtol 1 : 3), deutlich nachweisbare Mengen von regeneriertem Benzaldehyd und als Hauptprodukt

1) *Perkin*, Journal of the chemical Society 1879. 35 p. 138.
2) *Fittig* und *Jayne*, Annalen 216 p. 118 und *Jayne's* Dissertation 1883.

einen Kohlenwasserstoff, ein Phenylbutylen, das ein flüssiges Dibromid bildet.

II. Phenylhomoparaconsäure $C^{12}H^{12}O^4$.

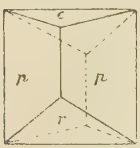
Bei der Angabe über die Verarbeitung des Reaktionsproduktes ist mitgeteilt worden, wie die Trennung der beiden Laktonsäuren der Phenylisohomoparaconsäure von der Phenylhomoparaconsäure vorgenommen wird.

Die Penfield'sche Säure krystallisiert aus achtzig prozentigem Alkohol in sehr schönen messbaren Krystallen. Herr *Goller* hatte die Güte auch diese Säure zu messen, ferner wurden messbare Krystalle der Penfield'schen Säure aus Benzol erhalten, dem bis zur bleibenden Trübung Schwefelkohlenstoff zugesetzt wurde. Herr Dr. *Franz Feist,* dem ich hier ebenfalls nochmals bestens danke, unterwarf diese einer krystallographischen Untersuchung. Herr *Goller* war so liebenswürdig mir folgendes mitzuteilen. *Feist's* Resultate schliessen sich an diese Beobachtungen an.

»Wasserhelle Krystalle von oktaederischem Aussehen, die dem monoklinen System angehören.

$\hat{\beta} = 65^0 26'$

a : b : c = 1,080 : 1 : 1,082



Auftretende Flächen:

c = oP = {001}

p = ∞P = {110}

r = +P∞ = {$\bar{1}$01}

Berechnete und gemessene Winkel.

	Gemessen	Berechnet
c : p	* 72°45′	—
c : r	* 57°20′	—
p : p′	* ca. 89°	—
p : r	ca. 69°	67°17′.

Da wiederholt Messungen an verschiedenen Krystallen stets dieselben Werte ergaben, ist es auffallend, dass der berechnete

Winkel nicht besser mit dem gemessenen übereinstimmt. Der Grund hierfür ist in der mangelhaften Ausbildung der Krystalle zu suchen.

Krystalle derselben Substanz, welche aus einer Lösung von Benzol und Schwefelkohlenstoff krystallisierten, waren trüb und nicht scharf ausgebildet; sie zeigten nach den Beobachtungen von *Feist* nur die Basis kombiniert mit einem abgeleiteten Prisma. *Feist* fand für $\hat{\beta}\,65^0 46'$, für den Winkel an der vorderen Prismenkante $41^0 52'$. Dieses Prisma würde demnach das Zeichen $\{520\} = \infty P^5/_2$ erhalten, der aus diesem Zeichen berechnete Wert für den Winkel $110 : 1\bar{1}0$ beträgt $42^0 56'$.«

Die Eigenschaften der Phenylhomoparaconsäure beschrieb bereits *Penfield;* es ist nur noch nachzutragen, dass die Phenylhomoparaconsäure schwer in kaltem Alkohol löslich ist, sich in Wasser etwas leichter als die Phenylisohomoparaconsäure löst und in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 177^0. 0,2032 gr gaben

0,4878 gr CO^2 und

0,1011 gr H^2O

Berechnet auf $C^{12}H^{12}O^4$		Gefunden
C	65,45 %	65,47 %
H	5,45 %	5,52 %

Die Phenylhomoparaconsäure ist wie *Penfield* gefunden hat, einbasisch, gibt aber wie die anderen Laktonsäuren beim Kochen mit Basen Salze der zweibasischen Oxysäure, der **Phenylhomitamalsäure** $C^{12}H^{13}O^5$.

Laktonsaure Salze.

Phenylhomoparaconsaures Baryum $(C^{12}H^{11}O^4)^2Ba + H^2O$.

Eine kalte wässerige Lösung der Phenylhomoparaconsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaktion geschüttelt.

Aus der filtrierten und eingeengten Salzlösung scheidet sich

das Salz in kleinen harten Krystallen hübsch aus. Es ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisiert zum Unterschiede vom phenylisohomoparaconsaurem Baryum mit einem Molekül Wasser.

0,2432 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0091 gr H^2O und gaben 0,0966 gr $BaSO^4$

	Berechnet auf	Gefunden
	$(C^{12}H^{11}O^4)^2Ba + H^2O$	
Ba	23,10 %	23,35 %
H_2O	3,03 %	3,74 %
	Berechnet auf	
	$(C^{12}H^{11}O^4)^2Ba$	
Ba	23,83 %	24,26 %.

Phenylhomoparaconsaures Calcium $(C^{12}H^{11}O^4)^2Ca + H^2O$.

Das Calciumsalz der Phenylhomoparaconsäure wurde in analoger Weise wie das Baryumsalz bereitet. Es gleicht demselben sehr und krystallisiert ähnlich wie dieses. Das Salz der *Penfield*'schen Säure krystallisiert nur mit einem Molekül Wasser und ist etwas schwerer in Wasser löslich als das Salz der Phenylisohomoparaconsäure.

0,2273 gr des lufttrockenen Salzes gaben bei 130° 0,0071 gr. H^2O ab und lieferten 0,0643 gr $CaSO^4$.

	Berechnet auf	Gefunden
	$(C^{12}H^{11}O^4)^2Ca + H^2O$	
Ca	8,06 %	8,32 %
H^2O	3,63 %	3,12 %
	Berechnet auf	Gefunden
	$(C^{12}H^{11}O^4)^2Ca$	
Ca	8,37 %	8,59 %.

Phenylhomoparaconsaures Silber $C^{12}H^{11}O^4Ag$.

Das Silbersalz der Phenylhomoparaconsäure untersuchte bereits *Penfield*. Seine Angaben kann ich alle bestätigen. Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und dann Silbernitratlösung zugesetzt. Es entstand kein Niederschlag

aber beim Stehen schied sich allmählig das Silbersalz der *Penfield'schen* Säure in kleinen Krystallen ab, welches dem Silbersalz der isomeren Säure gleicht. Es ist auch ziemlich löslich in Wasser.

0,3573 gr gaben 0,5798 gr CO^2
0,1092 gr H^2O und
0,1188 gr Ag.

	Berechnet auf $C^{12}H^{11}O^4Ag$	Gefunden
C	44,04 %	44,26 %
H	3,36 %	3,39 %
Ag	33,03 %	33,25 %.

Oxysaure Salze.

Das Baryum-Calcium- und Silbersalz der Phenylhomitamalsäure ist bereits von *Penfield* untersucht. Seine Angaben, die ich alle bestätigen kann, sollen der Vollständigkeit halber auch hier nochmals Platz finden.

Phenylhomitamalsaures Baryum $C^{12}H^{12}O^5Ba + 2H^2O$.

Die Lösung der Phenylhomoparaconsäure wurde in der Wärme mit kohlensaurem Baryum neutralisiert. Beim Erkalten der eingedampften Lösung schied sich ein ziemlich schwer lösliches Baryumsalz in schönen nadelförmigen Krystallen ab. Das Salz unterscheidet sich von dem Baryumsalz der Phenylisohomitamalsäure dadurch, dass es schwerer in Wasser als dieses löslich ist und mit zwei Molekülen Wasser krystallisiert. 0,0218 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 125° 0,0218 gr H^2O und gaben 0,1383 gr $BaSO^4$.

	Berechnet auf $C^{12}H^{12}O^5Ba + 2H^2O$.	Gefunden
Ba	33,51 %	33,61 %
H^2O	9,04 %	9,01 %.

Phenylhomitamalsaures Calcium $C^{12}H^{12}O^5Ca + 3H^2O$.

Das Salz wurde wie das Baryumsalz bereitet. Es gleicht demselben und ist ebenfalls schwer löslich in Wasser; dasselbe

krystallisiert mit drei Molekülen Wasser während das oxysaure Calciumsalz der Phenylisohomoparaconsäure nur mit einem Molekül Wasser krystallisiert. Ferner unterscheidet sich das Salz vom phenylisohomitamalsauren Calcium dadurch, dass es in Wasser bedeutend schwerer als dieses löslich ist. 0,2173 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° getrocknet, 0,0354 gr H^2O und gaben 0,0908 gr $CaSO^4$.

Berechnet auf $C^{12}H^{12}O^5Ca + 3H^2O$		Gefunden
Ca	12,12 %	12,29 %
H^2O	16,36 %	16,29 %.

Phenylhomitamalsaures Silber $C^{12}H^{12}O^5Ag^2$.

Die Lösung des phenylhomitamalsaurem Calciumsalzes gab mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, während das gleiche Salz der isomeren Säure in Wasser nicht ganz unlöslich ist. 0,2634 gr des bei 80° getrockneten Salzes gaben

0,3052 gr CO^2
0,0610 gr H^2O

0,1581 gr gaben 0,0761 Ag.

Berechnet auf $C^{12}H^{12}O^5Ag^2$		Gefunden I	Gefunden II
C	31,86 %	31,60 %	—
H	2,65 %	2,57 %	—
Ag	47,79 %	—	48,13 %.

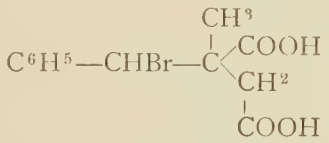
Verhalten der Phenylhomoparaconsäure gegen konzentrierte Bromwasserstoffsäure.

Der Versuch wurde genau so ausgeführt wie ihn *Penfield* beschreibt und ich ihn mit der Phenylisohomoparaconsäure anstellte. Es konnte jedoch keine Einwirkung erzielt werden.

Wie mir Herr Professor *Fittig* mitteilte, brachte *Penfield* verschiedene Portionen seiner Laktonsäure mit bei 0° gesättigter

Bromwasserstoffsäure zusammen, ohne dass Einwirkung erfolgte. Erst als *Penfield* mit einer neuen Quantität der Phenylhomoparaconsäure von deren Reinheit er sich durch Bestimmen des Schmelzpunktes wahrscheinlich nicht überzeugte, den Versuch wiederholte, erhielt er nach langem Stehen eine gebromte Säure, welche den Schmelzpunkt 149° zeigte und auch sonst alle Eigenschaften der gebromten Phenylisohomoparaconsäure besass. Das von *Penfield* erhaltene Produkt rührte offenbar von der isomeren Laktonsäure her, die *Penfield* unbewusst unter Händen hatte.

Das Verhalten der beiden isomeren Säuren gegen konzentrierte Bromwasserstoffsäure ist also ein ganz verschiedenartiges. Währenddem die Phenylisohomoparaconsäure die Verbindung



liefert, wirkt die höchst konzentrierte Bromwasserstoffsäure auf die Penfield'sche Säure gar nicht ein.

Verhalten der Phenylhomoparaconsäure beim Erhitzen.

Die Destillation der Phenylhomoparaconsäure verläuft unter genau denselben Erscheinungen, wie die der isomeren Säure.

Das Destillat enthält neben reichlich unzersetzter Säure [1]) noch eine einbasische ungesättigte mit Wasserdämpfen flüchtige Säure, welche ich als »α-**Methylphenylisocrotonsäure**« bezeichnen will. An neutralen Verbindungen fanden sich darin vor: Methylnaphtol, Lakton, Aldehyd und der schon von *Penfield* studierte Kohlenwasserstoff. Die Trennung des Destillationsgemenges wird wie bei den Produkten der Phenylisohomoparaconsäure ausgeführt.

1) 42 gr Penfield'sche Säure wurden destilliert; es blieben 19 gr unzersetzt. Diese wurden wieder erhitzt; es blieben 6 gr Säure unzersetzt, welche bei nochmaligem Destillieren sich bis auf 2 gr zersetzten.

α-Methylphenylisocrotonsäure $C^{11}H^{12}O^2$.

Die aus dem wässerigen Destillat durch Neutralisieren mit kohlensaurem Natrium, Eindampfen und Ansauern abgeschiedene Säure wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Die Analyse ergab die Formel $C^{11}H^{12}O^2$. 0,2054 gr der bei 60° getrockneten Säure gaben

0,5627 gr CO^2
0,1242 gr H^2O.

	Berechnet auf $C^{11}H^{12}O^2$.	Gefunden
C	75,00 %	74,71 %
H	6,82 %	6,71 %.

Die α-Methylphenylisocrotonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, schmilzt beim Kochen mit Wasser und ist darin noch schwerer als die β-Säure löslich. Die neue Säure krystallisiert aus Wasser in grossen, dünnen Blättchen, die am Rande gezackt sind. Es ist dies zum Unterschiede der β-Säure sehr charakteristisch. Die α-Methylphenylisokrotonsäure schmilzt bei 110,5°.

Das Baryumsalz der α-Methylphenylisocrotonsäure $(C^{11}H^{11}O^2)^2Ba + H^2O$.

Die wässerige Lösung der α-Methylphenylisocrotonsäure wurde mit kohlensaurem Baryum bis zur neutralen Reaktion gekocht, hierauf vom überschüssigen Baryum abfiltriert. Die Lösung des gebildeten Salzes wurde stark eingedampft, sich etwa ausscheidendes kohlensaures Baryum durch Filtration entfernt. Beim Erkalten der warmen gesättigten Lösung bilden sich körnige zu kleinen Aggregaten vereinigte Kryställchen, die ein wesentlich anderes Verhalten zu Wasser zeigen, als das Baryumsalz der α-Methylphenylisocrotonsäure. Das Salz ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in hübschen weissen Nadeln; es krystallisiert auch mit einem Molekül Krystallwasser.

0,2410 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0100 H^2O und gaben 0,1118 $BaSO^4$.

Berechnet für $(C^{11}H^{11}O^2)^2Ba + H^2O$	Gefunden
Ba 27,13 %	27,28 %
H^2O 3,56 %	4,18 %
Berechnet für $(C^{11}H^{11}O^2)^2Ba$	Gefunden
Ba 28,13 %	28,46 %.

Verhalten der α-Methylphenylisocrotonsäure gegen konzentrierte Bromwasserstoffsäure.

Reine α-Methylphenylisocrotonsäure wurde in einem Stöpselcylinder mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen und anhaltend damit geschüttelt. Die Säure verhält sich ganz so gegen gesättigte Bromwasserstoffsäure wie die isomere β-Säure.

Das gebildete braun gefärbte ölige Bromprodukt wurde selbst beim Abkühlen auf — 22° nicht fest. Es besteht wahrscheinlich im Wesentlichen aus der durch Anlagerung von einem Molekül Bromwasserstoffsäure an die α-Methylphenylisocrotonsäure gebildeten Phenylbromhydrotiglinsäure

$$C^6H^5—CHBr—CH^2—\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH^3\,;$$

da diese aber sehr leicht in ein Lakton übergeht, wird ihr schon etwas dieses Laktons beigemengt sein.

Das α-Methyl-γ-Phenylbutyrolakton $C^{11}H^{12}O^2$.

Die Phenylbromhydrotiglinsäure löst sich in kohlensaurem Natrium in der Kälte klar auf, bei ganz gelindem Erwärmen jedoch trübt sich die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung eines Laktons. Dasselbe wurde durch Ausschütteln mit Aether der alkalischen Flüssigkeit entzogen. Nach dem Abdestillieren desselben blieb ein gelbliches leicht bewegliches Oel, das selbst bei — 18° nicht krystallisierte. Die Menge des erhaltenen Laktons reichte leider nicht zur Siedepunktsbestimmung hin. Die Bildung des Laktons verdeutlicht die Gleichung:

$$C^6H^5—CHBr—CH^2—CH\begin{cases}CH^3\\COOH\end{cases}$$

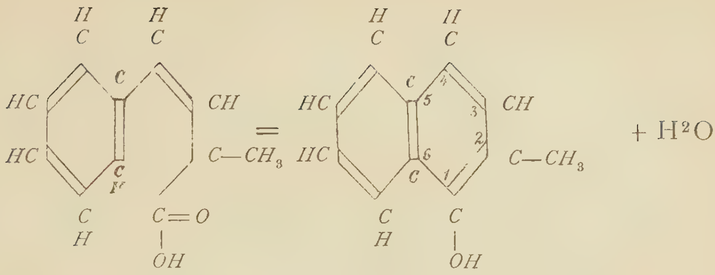
$$= HBr + C^6H^5—\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}—CH^2—\underset{\displaystyle CO.}{\underset{|}{CH}}—CH^3$$

Das Lakton wäre demnach als das Phenylderikat der Aethylmethylessigsäure aufzufassen. Es soll daher, »α-**Methyl-γ-Phenylbutyrolakton**« genannt werden.

Das α-β-Methylnaphtol

wurde, in Form des Natriumsalzes von den anderen neutralen Destillationsprodukten getrennt. Durch die wässerige Lösung desselben wurde dreissig Minuten lang ein kräftiger Strom von Kohlensäure geleitet. Es schied sich dabei eine bräunliche krystallinische Masse aus, die abfiltriert und aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Methylnaphtol in zolllangen, biegsamen feinen Nadeln ab, die selbst aus klaren filtrierten Lösungen immer hübsch gelb gefärbt waren. Die gelbe Farbe ist also wohl dieser Verbindung eigen. Vom isomeren Methylnaphtol unterscheidet sich die neue Verbindung noch dadurch, dass sie in Wasser noch schwerer löslich ist und schon bei 89° schmilzt. Der neue Körper giebt wie das isomere α-β-Methylnaphtol mit **Eisenchlorid** eine **weisse Fällung**, welche sich erst nach langem Stehen gelblich färbt und erzeugt mit **Chlorkalklösung** den sehr charakteristischen **hübschen grünen Niederschlag**, der sofort **gelb** wird.

Wie die Bildungsweise lehrt ist das bei der Destillation der Penfield'schen Säure gebildete Methylnaphtol eine α-β-Verbindung; es unterscheidet sich von dem isomeren α-β-Methylnaphtol (1 : 3) dadurch, dass die Hydroxylgruppe zur Methylgruppe die Stellung 1 : 2 hat.



α-Methylphenylisocrotonsäure   α-β-Methylnaphtol (1 : 2.)

Mit Zinkstaub destilliert giebt das α-β-Methylnaphtol (1 : 2) β-Methylnaphtalin. Dasselbe besass ganz die Eigenschaften des aus dem α-β-Methylnaphtol (1 : 3) erhaltenen β-Methylnaphtalins. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab auch hierfür 37°. Es ist also wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass *Schulze* kein völlig reines β-Methylnaphtalin unter Händen hatte.

Das Lakton

wurde in Form des Baryumsalzes der ihm zu Grunde liegenden einbasischen Oxysäure von den anderen Destillationsprodukten getrennt. Das aus Alkohol als gelbe spröde Masse gewonnene Salz erwies sich nicht rein und wurde nicht weiter untersucht. Das Lakton ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem aus der Phenylbromhydrotiglinsäure erhaltenem α-Phenyl-γ-butyrolakton

$$C^6H^5—CH—CH^2—CH—CH^3$$
$$\quad\quad\; | \quad\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\; O \quad\quad\quad\quad CO.$$

Phenylbutylen $C^{10}H^{12}$.

Penfield hat als neutrale Destillationsprodukte der Phenylhomoparaconsäure Benzaldehyd und einen Kohlenwasserstoff, ein Phenylbutylen erhalten, der bei 177° siedet und ein flüssiges Dibromid liefert. Ich habe mit diesem Phenylbutylen vergebens versucht die von *Perkin* studierte bei 63,5° schmelzende Verbindung Brom-β-Butenylbenzolbromid $C^{10}H^{11}Br^3$ zu erhalten.

Begründung der im Vorstehenden benutzten Konstitutionsformeln.

Wie bereits in der Einleitung dargethan, ergeben sich aus der Bildungsweise für die beiden Laktonsäuren die Formeln:

$$\text{I)}\quad \begin{array}{l} \qquad\quad CH^3 \quad COOH \\ \qquad\qquad\quad \diagdown\!\diagup \\ C^6H^5CH - C - CH^2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O \text{———} CO \end{array} \quad \text{und}$$

$$\text{II)}\quad \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad COH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - CH - CH - CH - CH^3 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O \text{———} CO. \end{array}$$

Eine Säure von der Konstitution I müsste einen Kohlenwasserstoff von der Formel

$$C^6H^5 - CH = C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$$

geben, eine Säure von der Formel II den Kohlenwasserstoff

$$C^6H^5 - CH^2 - CH = CH - CH^3$$

liefern.

Der letzte Kohlenwasserstoff ist jedoch sehr wahrscheinlich identisch mit dem von *Aronheim* [1]) aus Benzylchlorid und Jodallyl erhaltenem Phenylbutylen, der bei 176—177° siedet.

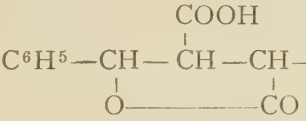
Aus der höher schmelzenden Laktonsäure (177°) wird nun thatsächlich ein Kohlenwasserstoff erhalten, der bei 176—177° siedet und auch sonst alle Eigenschaften besitzt, die *Aronheim* für sein Phenylbutylen angiebt. Dieser Kohlenwasserstoff ist also, wie *Penfield* annimmt, höchst wahrscheinlich identisch mit *Aronheim's* Phenylbutylen.

1) *Aronheim,* Annalen 177.

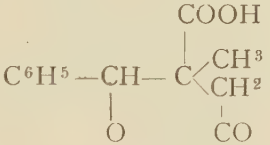
Dagegen siedet der aus den Phenylisohomoparaconsäure erhaltene Kohlenwasserstoff entschieden höher, und wenn ich gleich den Siedepunkt etwas niedriger (181° statt 183 — 186°) fand als *Perkin* [1]) für das aus Benzaldehyd und Isobuttersäure bereitete und *Fittig* und *Jayne* [2]) aus der Phenyloxypivalinsäure erhaltene β-Butenylbenzol $C^6H^5—CH=C\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dass die beiden Verbindungen identisch sind.

Allerdings hat *Perkin* aus seinem Kohlenwasserstoff, das bei 63,5° schmelzende Brom-β-Butenylbenzolbromid erhalten, was mir bei dem aus der Phenylisohomoparaconsäure entstandenen Phenylbutylen nicht gelingen wollte.

Wenn nun aber die Phenylhomoparaconsäure das *Aronheim'sche* Phenylbutylen liefert, so muss ihr die Konstitution



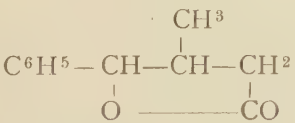
und also der bei 124,5° schmelzenden Phenylisohomoparaconsäure die Konstitution



zukommen.

Nimmt man diese Konstitutionsformeln als richtig an, so ergiebt sich die Konstitution der aus den beiden Säuren erhaltenen Zersetzungsprodukte von selbst.

Das Lakton der Phenylisohomoparaconsäure, welches mit dem Namen Phenylisovalerolakton bezeichnet wurde, besitzt die Konstitution



1) *Perkin*, Ch. S. 1879. 37 p. 137.

2) *Fittig* und *Jayne*, Annalen 216 p. 118 und *Jayne*, Dissertation, Strassburg 1882 p. 8.

während das Lakton der Phenylhomoparaconsäure das α-Methyl-γ-Phenylbutyrolakton

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH-CH^2-CH-CH^3 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; O\text{———————}CO \end{array}$$

konstituiert sein muss.

Die aus der Phenylisohomoparaconsäure durch Kohlensäureabspaltung entstehende β-Methylphenylisocrotonsäure besitzt die Konstitution

$$C^6H^5-CH = C\begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOH. \end{array}$$

Diese Säure müsste bei der Kalischmelze in

C^6H^5COOH (Benzoesäure) und

$CH^3-CH^2-CH^2-COOH$ (Buttersäure)

zerfallen.

Die α-Methylphenylisocrotonsäure leitet sich von der Phenylhomoparaconsäure ab; sie muss also

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH = CH-CH-CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

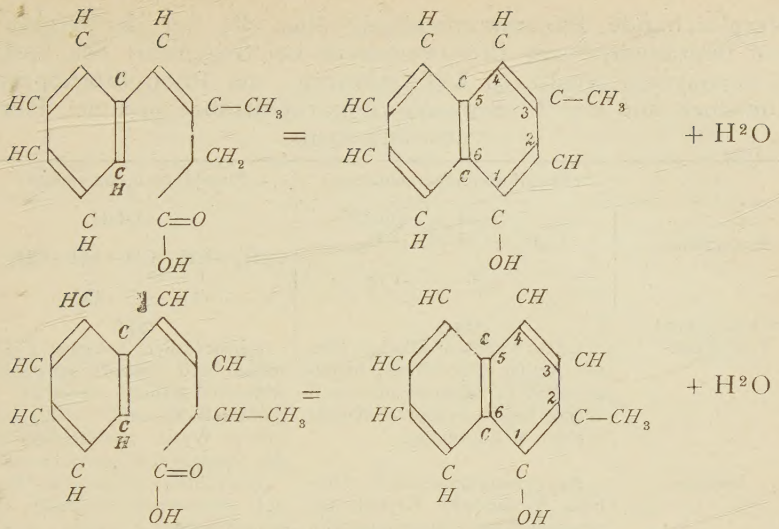
konstituiert sein. Die α-Methylphenylisocrotonsäure müsste dann die

C^6H^5COOH (Benzoesäure) und

$$\begin{array}{l} CH^3 \quad CH^3 \\ \quad\;\; \diagdown\diagup \\ \quad\;\; CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOH \end{array}$$ (Isobuttersäure)

bei der Kalischmelze liefern. Leider reichte das Material nicht hin, um diese entscheidenden Versuche auszuführen.

Aus den beiden Methylphenylisocrotonsäuren entstehen durch Wasserabspaltung die beiden α-β-Methylnaphtole nach folgenden Gleichungen:

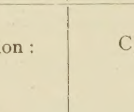
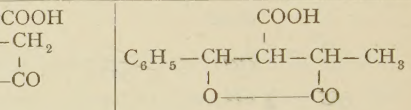
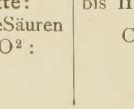
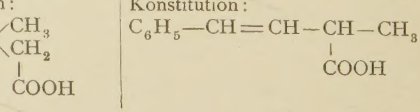


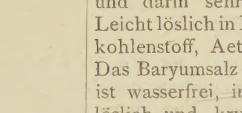
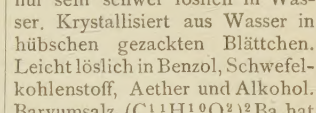
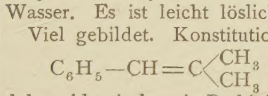
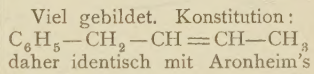
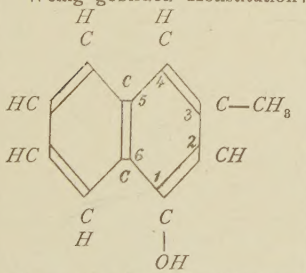
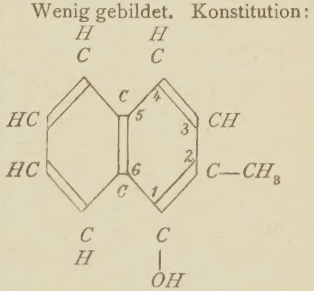
Es ist dies derselbe Prozess, den *Fittig* und *Erdmann* [1]) schon früher bei der Phenylisohomoparaconsäure und *Baeyer* und *Schillinger* [2]) bei Triphenylmethancarbonsäure beobachteten.

Die erstere Formel würde demnach dem weissen, die letztere dem gelben Methylnaphtol zukommen.

1) *Fittig* und *Erdmann*, Annalen 227 p. 242.
2) *Baeyer* und *Schillinger*, Annalen 202.

Vergleichende Zusammenstellung über die bei der Reaktion von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhaltenen **Laktonsäuren**: der **Phenylhomoparaconsäure** und der **Phenylisohomoparaconsäure** und der **Derivate** derselben.

	Phenylisohomoparaconsäure	Phenylhomoparaconsäure
Konstitution:		
Schmelzpunkt:	124,5°	177°
Löslichkeit:	Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform; nahezu unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem.	Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol. Nahezu unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Wasser aber leichter als die Phenylisohomoparaconsäure.
Habitus:	Aus achtzig prozentigem Alkohol: Wasserhelle Kryställchen, prismatisch ausgebildet, monoklin. Aus Wasser: In atlasglänzenden zu Büscheln vereinigte Blättchen und Nadeln.	Aus achtzig prozentigem Alkohol: Wasserhelle Krystalle von oktaedrischem Aussehen, monoklin. Aus Wasser: In grossen Prismen und Blättern.
Laktonsaure Salze:		
$(C^{12}H^{11}O^4)^2Ba$:	Glänzende Krystalle. Ohne Krystallwasser.	Harte Kryställchen mit einem Molekül Wasser. Ziemlich löslich in Wasser.
$(C^{12}H^{11}O^4)^2Ca$:	Weise in Wasser leicht lösliche Krystallnädelchen mit zwei Molekülen Wasser.	Gleicht dem Baryumsalz; ebenfalls ein Molekül Wasser.
$C^{12}H^{11}O^4Ag$:	Beständiges in warmem Wasser lösliches Salz.	Kleine leicht lösliche Krystalle.
Oxysaure Salze:		
$C^{12}H^{12}O^5Ba$:	Kleine in kaltem Wasser ziemlich lösliche Blättchen. Wasserfrei.	Nadelförmige Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser. Zwei Mol. Wasser.
$C^{12}H^{12}O^5Ca$:	Etwas leichter löslich als das Baryumsalz mit einem Mol. Krystallwasser.	Gleicht dem Baryumsalz; krystallisiert jedoch mit 3 Mol. Wasser.
$C^{12}H^{12}O^5Ag^2$:	Unbeständiger als das laktonsaure Salz. Verhältnismässig lösliche Verbindung.	Käsiger schwer löslicher Niederschlag.
Konzentrierte Bromwasserstoffsäure:	Gebromte Säure. Schmilzt bei 149° unter Zersetzung. Mit H^2O gekocht: CO^2, HBr und β-Methylphenylisocrotonsäure ($C^{11}H^{12}O^2$ Schmpt. 112 – 113°) neben regenerierter Phenylisohomoparaconsäure.	Keine Einwirkung.
Destillationsprodukte: Einbasische Säuren $C^{11}H^{12}O^2$:	Wenig gebildet. Schmpt. 112 bis 113°. Konstitution: 	Wenig gebildet. Schmpt, 110,5° Konstitution: 

	Phenylisohomoparaconsäure	Phenylhomoparaconsäure
	daher β-Methylphenylisocrotonsäure. Dieselbe schmilzt unter Wasser, ist damit wenig flüchtig und darin sehr schwer löslich. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol. Das Baryumsalz $(C^{11}H^{10}O^2)^2Ba$ ist wasserfrei, in Wasser ziemlich löslich und krystallisiert daraus in zu Gruppen vereinigten Nadeln.	daher α-Methylphenylisocrotonsäure. Dieselbe schmilzt unter Wasser, ist wenig flüchtig und nur sehr schwer löslich in Wasser. Krystallisiert aus Wasser in hübschen gezackten Blättchen. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol. Baryumsalz $(C^{11}H^{10}O^2)^2Ba$ hat ein Mol. Wasser ist leicht löslich in H^2O und krystallisiert daraus in körnigen Kryställchen.
Laktonsäuren: $C^{12}H^{12}O^4$ Laktone: $C^{11}H^{12}O^2$	Viel Laktonsäure destilliert unzersetzt. Wenig gebildet. Konstitution:  daher Phenylisovalerolakton. Nicht krystallisierbar. In Aether leicht löslich. Das oxysaure Baryumsalz krystallisiert ohne Wasser. Es ist leicht löslich.	Viel Laktonsäure destilliert unzersetzt. Wenig gebildet. Konstitution:  daher α-Phenyl γ-Butyrolakton. Nicht krystallisierbar. In Aether leicht löslich.
Phenylbutylene: $C^{10}H^{12}$	Viel gebildet. Konstitution:  daher identisch mit Perkin's β-Butenylbenzol Sp. 181°. Gibt ein flüssiges Dibromid. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Kohlenwasserstoff besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch.	Viel gebildet. Konstitution:  daher identisch mit Aronheim's Phenylbutylen. Spt. 176—177°. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Riecht angenehm aromatisch und bildet ein flüssiges Dibromid.
α-β-Methylnaphtole: $C^{11}H^{10}O$	Wenig gebildet. Konstitution:  daher α-β-Methylnaphtol (Stellung 1 : 3). Schmpt. 92°. Weisse lange biegsame Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Charakteristische Reaktionen mit Eisenchlorid und Chlorkalk. Mit Zink-	Wenig gebildet. Konstitution:  daher α-β-Methylnaphtol (Stellung 1 : 2) Schmelzpunkt 89°. Gelbe lange Nadeln. Besitzt sonst die gleichen Eigenschaften wie die α-β-Verbindg. (1 : 3). Mit Zinkstaub destilliert: dasselbe Methylnaphtalin wie die isomere Verbindung.

	Phenylisohomoparaconsäure	Phenylhomoparaconsäure
	staub destilliert: β-Methylnaphtalin (Schmelzpunkt 37°). Das Pikrat des Naphtalins bildet gelbe radial von einem Punkte ausgehende Nadeln, welche bei 115° schmelzen.	
Aldehyde: C^7H^6O:	Es hat sich bei der Destillation der Phenylisohomoparaconsäure nur wenig Benzaldehyd regeneriert.	Es hat sich bei der Destillation der Phenylhomoparaconsäure nur wenig Benzaldehyd regeneriert.